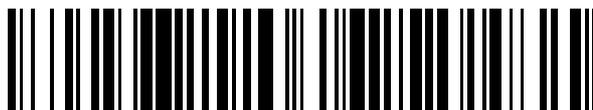


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 744**

51 Int. Cl.:

C07C 209/36 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2009 E 09761412 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2285768**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos**

30 Prioridad:

12.06.2008 DE 102008028070

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.05.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WOLF, AUREL;
MICHELE, VOLKER;
ASSMANN, JENS y
MLECZKO, LESLAW**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 744 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos

La invención se refiere a un catalizador y a un procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos.

5 Las hidrogenaciones son un procedimiento de transformación empleado con frecuencia en la industria química para compuestos orgánicos con grupos funcionales, tales como, por ejemplo, nitro, doble enlace C-C, carbonilo, etc., formándose los correspondientes productos de hidrogenación (aminas, alcanos, alcoholes, etc.). La hidrogenación se lleva a cabo, en general, en catalizadores de metal noble soportados (Au, Pd, Pt, Ru, etc.) o en el denominado níquel Raney (S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, 2001, 2-38).

10 Los catalizadores de metal noble soportados sobre óxidos (dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio) o carbón activo son muy caros a causa de los metales nobles y están sometidos a una desactivación debido al sinterizado. Por el contrario, los catalizadores de Ni Raney son más económicos en la adquisición, sin embargo, son claramente más inertes en cuanto a la reacción que los catalizadores de metal noble soportados. Para suprimir esta desventaja se emplean frecuentemente catalizadores de Ni Raney como polvo de partícula fina (100-300 μm), lo que
15 lleva, por otro lado, a una separación, que requiere tiempo, del catalizador de la mezcla de reacción. Adicionalmente, estos catalizadores al aire son pirofóricos, de tal manera que su manipulación siempre es compleja en cuanto a la técnica de seguridad.

Por tanto, se han desarrollado procedimientos que, mediante el uso de los denominados nanotubos de carbono, pueden reducir la parte necesaria de metales nobles caros. De este modo Li y col. y Zhao y col. desvelan catalizadores de Pt novedosos, soportados sobre nanotubos de carbono, para la hidrogenación de nitrobenzono (J. Molec. Cat. A: chem, 2005, 226(1), 101-105 o Mater. Chem. and Phys., 2007, 103(2-3), 225-229). En ambos casos se explica que el efecto catalítico se debe al platino aplicado sobre los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono como tales no muestran ninguna actividad catalítica significativa. En Mater. Chem. and Phys., 2007, 103(2-3), 225-229 se explica, además, que los catalizadores presentados son caros debido al uso de los metales. Sin embargo, en ninguno de los dos casos se desvela que los nanotubos de carbono usados se hayan modificado por heteroátomos o que, por ello, se pudiera conseguir un efecto ventajoso.

Desvelan un enfoque similar Han y col. (J. Molec. Cat. A: Chem, 2007, 277(1-2), 210-214 e Ind. J. of Chem., Sect A., 2007, 46A(11), 1747-1752) que usa catalizadores bimetálicos adecuados para la hidrogenación de *p*-*o*- y *m*-cloronitrobenzono sobre superficies de nanotubos de carbono. Bimetálico en ese caso indica la presencia de otros metales además del platino. En particular, se desvela el uso de catalizadores bimetálicos que contienen platino, nanotubos de carbono y metales seleccionados de la lista que contiene manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Además, Han y col. desvelan que los nanotubos de carbono puros no muestran ningún efecto catalítico. No se desvela que se hayan modificado los nanotubos de carbono usados por heteroátomos.

Las divulgaciones del estado de la técnica en relación con los procedimientos para la hidrogenación se refieren al uso de materiales de catalizador puramente gráficos en forma de nanotubos de carbono y están caracterizados porque no pueden prescindir de metales nobles caros (por ejemplo Pt) como componente catalíticamente activo. Únicamente se ha podido reemplazar el material del soporte. Por ello, tales catalizadores y procedimientos con el uso de los mismos, al igual que antes, económicamente son desventajosos.

Los nanotubos de carbono son conocidos en general por el experto desde 1991 como modificación del carbono (S. Iijima Nature 354, 56-58, 1991). Con nanotubos de carbono desde entonces se resumen los cuerpos cilíndricos que comprenden carbono con un diámetro entre 3 y 80 nm y una longitud que asciende a un múltiplo, al menos de 10 veces, del diámetro. Además son característicos de estos nanotubos de carbono los estratos de átomos de carbono ordenados, presentando por norma general los nanotubos de carbono un núcleo diferente en la morfología. Son sinónimos de los nanotubos de carbono, por ejemplo, "fibrillas de carbono" o "fibras de carbono huecas" o "bambús de carbono" o (en el caso de estructuras enrolladas) "nano-espirales" o "nano-rollos".

Además, se sabe que los nanotubos de carbono que se han mencionado anteriormente se pueden modificar mediante heteroátomos, por ejemplo, del quinto grupo principal (tal como, por ejemplo, nitrógeno) durante el procedimiento para su preparación.

Van Dommele y col. y Matter y col. (S. van Dommele y col., Stud. Surf. Sci. and Cat., 2006, 162, 29-36, ed.: E. M. Gaigneaux y col.; P. H. Matter y col., J. Mol. Cat A: Chemical 264 (2007), 73-81) desvelan, respectivamente, una forma de realización típica de procedimientos para obtener tales nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Van Dommele y col. además desvelan que los catalizadores básicos obtenidos pueden ser adecuados para procedimientos en la química fina. Ninguno de los dos desvela que los catalizadores desvelados se puedan usar en procedimientos para la hidrogenación de compuestos orgánicos ni que disposiciones particulares del nitrógeno en tales nanotubos de carbono dopados con nitrógeno pudieran ser particularmente ventajosas para esto.

En el documento WO 2005/035841 se desvela que los catalizadores que comprenden nanotubos de carbono dopados con nitrógeno son catalíticamente activos para la reducción de oxígeno. En este contexto además se

desvela que tales catalizadores que comprenden nanotubos de carbono dopados con nitrógeno poseen una mejor actividad catalítica para la reducción de peróxido de hidrógeno que los nanotubos de carbono no dopados. No se desvela que sea posible una hidrogenación con los catalizadores, ni qué disposiciones particulares del nitrógeno en tales nanotubos de carbono dopados con nitrógeno podrían ser particularmente ventajosas para esto.

5 Por tanto, partiendo del estado conocido de la técnica existe el objetivo de proporcionar un procedimiento que comprenda el uso de un catalizador, que posibilite la hidrogenación de compuestos orgánicos sin el empleo de metales nobles caros como componente catalíticamente activo para la hidrogenación. En este sentido, el catalizador tampoco debe comprender ningún componente pirofórico catalíticamente activo para que el nuevo procedimiento pueda prescindir de su uso.

10 Sorprendentemente, se encontró que este objetivo se puede conseguir ahora, por primera vez y de forma particularmente ventajosa, con los catalizadores y procedimientos con el uso de estos catalizadores desvelados en el presente documento.

15 Este objetivo se consigue facilitando un procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos con hidrógeno, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende, como componente catalíticamente activo, nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, cuya parte de nitrógeno asciende, en las capas gráficas, a entre el 0,05 y el 20 % en peso y cuyo nitrógeno está presente al menos parcialmente en disposición piridínica.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención usa un catalizador para la hidrogenación de compuestos orgánicos que comprende nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como componente catalíticamente activo y que está caracterizado porque la parte de nitrógeno en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno asciende, en las capas gráficas, a entre el 0,05 y el 20 % en peso y porque el nitrógeno está presente al menos parcialmente en disposición piridínica.

25 El catalizador de acuerdo con la invención comprende, preferentemente, nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que contienen una parte de nitrógeno del 0,1 % en peso al 18 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 0,5 % en peso al 16 % en peso en las capas gráficas.

30 Las partes de nitrógeno en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno son particularmente ventajosas, debido a que se ha mostrado, sorprendentemente, que para la hidrogenación de compuestos orgánicos existe un óptimo de la parte de nitrógeno en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Partiendo del estado de la técnica habría sido sencillo suponer que un aumento adicional de la parte de nitrógeno conllevaría una actividad catalítica mejorada adicionalmente de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. A diferencia de esto, se halló sorprendentemente el óptimo situado en el intervalo indicado anteriormente.

La parte de nitrógeno contenida en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno puede, además de al menos una parte de nitrógeno piridínico, estar presente también en forma de nitrógeno cuaternario y/o nitrógeno nitro y/o nitrógeno nitroso y/o nitrógeno amínico.

35 Las partes de nitrógeno nitro y/o nitroso y/o amínico para la presente invención tienen importancia de menor prioridad en el sentido de que su presencia no obstaculiza significativamente la invención, siempre que las partes y relaciones entre sí descritas ahora estén presentes en relación con el nitrógeno piridínico y/o cuaternario.

40 La parte de nitrógeno piridínico en el catalizador asciende, preferentemente, al menos al 20 % en moles en el nitrógeno contenido en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. De forma particularmente preferente, la parte es mayor del 30 % en moles.

De forma asimismo preferente, la proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario asciende al menos a 1,25 mol/mol, de forma particularmente preferente, la proporción asciende al menos a 1,3 mol/mol.

45 Las partes indicadas y las proporciones mutuas son particularmente ventajosas, ya que, sorprendentemente, se encontró que en particular el nitrógeno piridínico tiene una influencia particularmente fuerte sobre la actividad catalítica del catalizador para la hidrogenación de compuestos orgánicos.

50 Sin reivindicar una teoría completa y limitada a esto, se puede suponer que la disposición estabilizada por carbono simétricamente del nitrógeno en disposición piridínica forma, de forma particularmente ventajosa, un complejo intermedio estabilizador con hidrógeno que, por ello, queda mejor a disposición como especie reactiva para la hidrogenación de la sustancia orgánica a hidrogenar. En el caso del nitrógeno cuaternario se podría suponer un impedimento estérico, mientras que las otras formas de manifestación anteriormente indicadas del nitrógeno en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno no están estabilizadas simétricamente y, por ello, no se puede producir un complejo intermedio estabilizador con el hidrógeno.

En una variante preferente, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se someten a un lavado con un ácido mineral u orgánico, tal como, por ejemplo, HCl, H₂SO₄, etc.

Un lavado de este tipo es ventajoso, ya que por ello se eliminan constituyentes residuales del catalizador con el que se preparan los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y por ello se pueden minimizar las reacciones secundarias que eventualmente tienen lugar en estos restos de catalizador.

5 Asimismo es posible que los nanotubos de carbono que contienen nitrógeno estén presentes químicamente funcionalizados.

Una funcionalización química es particularmente ventajosa, ya que por ello se puede inducir, eventualmente, una interacción mejorada del sustrato a hidrogenar con el nanotubo de carbono dopado con nitrógeno catalíticamente activo, es decir, se pueden mejorar las propiedades de superficie en el sentido de la reacción de hidrogenación.

10 Habitualmente, la parte de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en el catalizador asciende al menos al 50 % en peso. Preferentemente, la parte asciende al menos al 80 % en peso. De forma particularmente preferente, al menos al 95 % en peso.

Además de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, el catalizador puede comprender también cargas o trazas de metales.

15 Las cargas, en el contexto de la presente invención, indican todas las sustancias que están presentes como material inerte junto con los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Es decir, todas las sustancias que no son catalíticamente activas. Son ejemplos no limitantes de cargas por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio o sus mezclas esteatita, cerámica, vidrio o grafito.

20 Las trazas de metales indican, en el contexto de la presente invención, una parte de metales de menos del 1 % en peso del catalizador. Son posibles metales que pueden estar presentes en trazas los metales seleccionados de la lista que contiene Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn y Mo.

Estos metales pueden ser o no catalíticamente activos. El hecho de si las trazas de metales comprenden componentes catalíticamente activos no es esencial para la presente invención. El efecto catalítico de acuerdo con la invención se basa en los nanotubos de carbono particulares dopados con nitrógeno, pero no en las trazas de metales.

25 Por tanto, en un perfeccionamiento preferente del catalizador se separan por lavado las trazas de los metales de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, de tal manera que el catalizador ya no comprende ninguna traza de metal.

30 Una separación por lavado de este tipo se puede realizar en forma de una etapa de purificación de química húmeda, al tratarse los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno con un ácido mineral seleccionado, por ejemplo, de la serie: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HCICO₄, etc. Preferentemente se emplean HCl y HNO₃, de forma muy particularmente preferente HCl. La concentración del ácido es preferentemente de 0,1 mol/l al 36 % en peso de HCl y de forma muy particularmente preferente de 1 mol/l a 10 mol/l. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos con hidrógeno, que está caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que, como componente catalíticamente activo, comprende nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, cuya parte de nitrógeno en las capas grafíticas está entre el 0,05 y el 20 % en peso y cuyo nitrógeno está presente al menos parcialmente en disposición piridínica.

35 En el contexto de la presente invención, los compuestos orgánicos indican todas las sustancias que comprenden al menos un grupo funcional con actividad de hidrogenación. En general, el experto sabe qué grupos químicos se pueden denominar grupos funcionales con actividad de hidrogenación. Los grupos nitro, dobles enlaces C-C, triples enlaces C-C, anillos aromáticos, grupos carbonilo, grupos nitrilo, grupos éster, diolefinas, etc. forman ejemplos no limitantes de esto.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de tal manera que el compuesto orgánico y el hidrógeno estén presentes en forma de gas o que el compuesto orgánico esté presente en una fase líquida y el hidrógeno en forma de gas.

45 Si el compuesto orgánico está presente en una fase líquida, entonces la fase líquida se puede formar por el propio compuesto orgánico o el compuesto orgánico puede estar presente en un disolvente líquido.

Si el compuesto orgánico está presente en un disolvente, entonces el disolvente puede ser un disolvente orgánico o agua. Preferentemente, el disolvente es un disolvente orgánico. De forma particularmente preferente es un disolvente orgánico que no comprende ningún grupo funcional con actividad de hidrogenación o una mezcla de tales disolventes orgánicos.

50 Son ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos que se pueden usar para la forma de realización alternativa de la invención hidrocarburos aromáticos o no aromáticos no sustituidos o sustituidos con resto alilo o halógeno como sustituyente. Se prefieren alcanos, haloalcanos, alcoholes y éteres. Se prefieren en particular hexano, metilciclohexano, heptano, metanol, etanol e *i*-propanol.

Habitualmente, el compuesto orgánico en los disolventes está presente en partes del 0,1 % en peso al 60 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 55 % en peso y forma particularmente preferente del 2,5 % en peso al 50 % en peso.

5 Las temperaturas a las que se llevan a cabo las hidrogenaciones con presencia de una fase líquida que comprende el compuesto orgánico se encuentran habitualmente entre 20 °C y 350 °C, preferentemente en el intervalo de 40 °C y 300 °C.

10 El límite superior se predefine por motivos en cuanto a la técnica de seguridad. El procedimiento de acuerdo con la invención aquí en realidad no está limitado. El límite inferior lo forman temperaturas a las que a pesar de la elevada actividad del catalizador usado, las reducidas conversiones y rendimientos espacio-tiempo hacen que el procedimiento no sea rentable.

La presión total para llevar a cabo las hidrogenaciones con presencia de una fase líquida que comprende el compuesto orgánico habitualmente son de 1 bar a 300 bar (0,1 MPa a 30 MPa), preferentemente de 1 bar a 200 bar (0,1 MPa a 20 MPa), de forma particularmente preferente de 1 bar a 50 bar (0,1 MPa a 5 MPa).

15 También aquí definen el límite superior los motivos en cuanto a la técnica de seguridad. El procedimiento de acuerdo con la invención en realidad por ello no queda limitado. El límite inferior lo forman presiones a las que a pesar de la elevada actividad del catalizador usado, las reducidas conversiones y rendimientos espacio-tiempo hacen que el procedimiento no sea rentable.

20 El porcentaje de presión parcial de hidrógeno en caso de hidrogenaciones con presencia de una fase líquida que comprende el compuesto orgánico, expresado en un porcentaje de la parte de la presión parcial de hidrógeno en la presión total del procedimiento, puede encontrarse entre el 50 y el 100 %. Preferentemente se encuentra por encima del 70 %. De forma particularmente preferente por encima del 90 %.

Los dispositivos en los que se puede realizar un procedimiento de este tipo son los aparatos de reacción conocidos en general por el experto con las expresiones generales tales como, por ejemplo, reactor de agitación (reactor de suspensión), reactor de toberas, columna de burbujeo, reactor de goteo, reactor de membrana, etc.

25 Si el compuesto orgánico se encuentra en la fase gas, entonces en esta forma de realización alternativa se puede llevar a cabo el procedimiento a temperaturas en el intervalo de 120 a 750 °C, preferentemente de 140 a 650 °C, de forma particularmente preferente de 200 a 600 °C.

30 Habitualmente se encuentra la presión de reacción absoluta con presencia en forma de gas del compuesto orgánico en el intervalo de 1 a 100 bar (0,1 MPa a 10 MPa), preferentemente de 1,2 a 75 bar (0,12 MPa a 7,5 MPa), de forma particularmente preferente de 1,5 a 50 bar (0,15 MPa a 5 MPa).

Los dispositivos en los que se puede realizar un procedimiento de este tipo son los aparatos de reacción conocidos en general por el experto por las expresiones generales tales como, por ejemplo, reactores de lecho fijo o lecho fluidizado así como reactores de haz tubular.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar independientemente del hecho de si el compuesto orgánico está presente en una fase líquida o está presente en forma de gas, de forma adiabática o isotérmica o aproximadamente isotérmica. Preferentemente se realiza de forma aproximadamente isotérmica.

Además, se puede realizar de forma continua o discontinua. Preferentemente se realiza de forma continua.

Asimismo, de forma independiente de esto se puede realizar el procedimiento en uno o incluso varios pasos.

40 En un perfeccionamiento preferido del procedimiento pueden existir de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6, de forma particularmente preferente de 2 a 5, en particular de 2 a 3 zonas de reacción conectadas en serie, entre las cuales eventualmente se pueden prever zonas de refrigeración.

45 El hidrógeno se puede añadir por completo junto con el compuesto orgánico delante de la primera zona de reacción o de manera distribuida a lo largo de las distintas zonas de reacción. Esta conexión en serie de zonas individuales de reacción puede estar presente de forma agrupada en uno de los aparatos de reacción anteriormente desvelados o estar repartida en aparatos de reacción individuales.

El catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende preferentemente nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que contienen, en las capas gráficas, una parte de nitrógeno del 0,1 % en peso al 20 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,5 % en peso al 18 % en peso.

50 De forma asimismo preferente, la parte de nitrógeno piridínico en el nitrógeno contenido en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno asciende al menos al 20 % en moles. De forma particularmente preferente, la parte es mayor del 30 % en moles.

Más preferentemente, la proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario del nitrógeno contenido en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno asciende al menos a 1,25 mol/mol, de forma particularmente preferente la proporción asciende al menos a 1,3 mol/mol.

5 El catalizador puede estar presente como carga suelta o como lecho fijo. Preferentemente, el catalizador está presente como lecho fijo.

En un perfeccionamiento preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador está presente como lecho fijo en forma de una carga estructurada, en la que la actividad del catalizador asciende en dirección de la dirección de flujo principal en la zona de reacción.

10 Una carga estructurada de este modo se puede conseguir, preferentemente, mediante un contenido diferente de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en el catalizador de acuerdo con la invención o mediante dilución diferente con un material inerte o mediante el uso de catalizadores que comprenden diferentes partes de nitrógeno cuaternario en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

15 En otra forma de realización preferente del procedimiento, el catalizador está presente como cuerpo conformado en la zona de reacción. También en esta otra forma de realización preferente se puede prever una dilución con material inerte. Si se prevé una dilución de este tipo con material inerte, entonces el material inerte está presente preferentemente en forma de cuerpos conformados similares como el catalizador al lado del mismo.

20 Los cuerpos conformados, en el contexto de la presente invención, indican cuerpos geométricos de los materiales indicados anteriormente con formas predefinidas discrecionales, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante prensado. Son cuerpos conformados preferentes comprimidos, anillos, cilindros, estrellas, ruedas de vehículo o esferas. Se prefieren en particular esferas, anillos, cilindros o cadenas de estrellas.

El tamaño de estos cuerpos conformados habitualmente se encuentra entre 500 μm y 5 mm y de forma particularmente preferente de 1 a 3 mm.

25 Para el caso en el que el compuesto orgánico esté presente en una fase líquida, en una forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención se puede emplear también un polvo fino del catalizador. El polvo se emplea preferentemente con un tamaño de partícula de 10-1000 μm , preferentemente 100-900 μm .

El procedimiento de acuerdo con la invención permite, de forma sorprendentemente ventajosa, la hidrogenación catalizada de forma heterogénea de compuestos orgánicos con elevada conversión, selectividad y rendimiento y prescinde del uso de metales nobles caros o constituyentes de catalizador pirofórico.

30 En lo sucesivo se explica con más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención mediante ejemplos, no habiéndose de entender sin embargo los ejemplos como una limitación de la idea de la invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

35 72 g de un catalizador de óxido mixto de Co-Mn-Al-Mg (Mn:Co:Al₂O₃:MgO 17:18:44:22), preparado tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2007/093337, Ejemplo 2, se pusieron en un reactor de lecho fluidizado en el que se encontraba ya una capa inicial de 350 g de aglomerados convencionales de nanotubos de carbono Baytubes®, empresa Bayer MaterialScience AG) para conseguir una distribución uniforme de la corriente de gas y de la temperatura en el lecho fluidizado.

40 Las partículas del catalizador de óxido mixto de Co-Mn-Al-Mg tenían un diámetro entre 32 μm y 90 μm . El reactor se calentó desde el exterior eléctricamente a una temperatura de reacción de 750 °C y después de hacer pasar nitrógeno (inertización) la mezcla de reacción, compuesta de 15 g/min de acetonitrilo, 25 l/min de nitrógeno y 3,6 l/min de hidrógeno, se condujo a través de un fondo perforado en el extremo inferior del reactor al interior del reactor de lecho fluidizado.

45 La preparación de la mezcla de gas de reactante se realizó en un lecho fijo calentado eléctricamente conectado en serie (diámetro 50 mm, altura 1.000 mm, carga con anillos de Raschig de vidrio). En el mismo se dosificó el acetonitrilo en forma líquida mediante una bomba de dosificación; al acetonitrilo en evaporación se dosificó en forma de gas nitrógeno y el hidrógeno, de tal manera que del lecho fluidizado sale una mezcla de gas sobrecalentada con una temperatura de 200 °C al reactor de lecho fluidizado.

50 En el lecho fluidizado se formaron en el catalizador de óxido mixto de Co-Mn-Al-Mg nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, por lo que se reventaron las partículas del catalizador y se produjeron las partículas de aglomerado de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y restos de catalizador.

La exposición del catalizador a los gases de reactante se realizó a lo largo de un periodo de tiempo de 90 minutos hasta la completa desactivación del catalizador. Se siguió la actividad del catalizador mediante la generación de hidrógeno en el reactor determinada mediante cromatografía de gases. Se asumió como momento de la completa

desactivación el momento en el que la generación de hidrógeno en el procedimiento estaba reducida al menos en un factor de 10 frente al valor medido en primer lugar.

5 Después de una nueva inertización se extrajeron del reactor 220 g de un polvo negro, otros aproximadamente 350 g de producto permanecieron en el reactor como capa inicial de lecho para la siguiente carga. Este procedimiento se repite 3 veces hasta que se haya sustituido todo el lecho de nanotubos de carbono. La cantidad de carbono contenido en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados en relación con la masa empleada de catalizador se denomina en lo sucesivo ganancia.

Se consiguió una ganancia de 7,6 g de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno/g de catalizador.

10 Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo finalmente se lavaron durante 3 h a reflujo con 2 mol/l de HCl.

El nitrógeno contenido en los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se determinó mediante análisis elemental (aparato Trustec, empresa LECO, procedimiento según las indicaciones del fabricante). La parte de nitrógeno ascendió al 5,0 % en peso.

15 Los diferentes estados de enlace del nitrógeno así como la cuantificación de los mismos se determinaron mediante análisis ESCA (empresa ThermoFisher, ESCALab 220iXL; procedimiento según las indicaciones del fabricante). La proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno obtenidos ascendió a 0,81 mol/mol.

Ejemplo 2: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

20 La preparación se llevó a cabo de forma correspondiente al Ejemplo 1, dosificándose acetonitrilo con una velocidad de dosificación de 19 g/min en el reactor. La ganancia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ascendió a 5,9 g/g de catalizador.

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo tenían un contenido de nitrógeno del 4,1 % en peso y una proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de 1,31 mol/mol.

Ejemplo 3: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

25 La preparación se llevó a cabo de forma correspondiente al Ejemplo 1, ascendiendo la pesada de catalizador a 48 g y dosificándose en lugar de acetonitrilo piridina con una velocidad de dosificación de 26 g/min al reactor. La ganancia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ascendió a 10,1 g/g de catalizador.

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo tenían un contenido de nitrógeno del 4,4 % en peso y una proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de 1,15 mol/mol.

Ejemplo 4: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

La preparación se llevó a cabo de forma correspondiente al Ejemplo 3, ascendiendo la pesada de catalizador a 104 g. La ganancia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ascendió a 13,8 g/g de catalizador.

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo tenían un contenido de nitrógeno del 7,7 % en peso y una proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de 0,59.

Ejemplo 5: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

La preparación se llevó a cabo de forma correspondiente al Ejemplo 3, ascendiendo la pesada de catalizador a 80 g y dosificándose en lugar de piridina dimetilformamida con una velocidad de dosificación de 31,5 g/min y nada de hidrógeno al reactor.

40 La ganancia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ascendió a 4,2 g/g de catalizador. Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo tenían un contenido de nitrógeno del 3,1 % en peso y una proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de 1,39 mol/mol.

Ejemplo 6: preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

45 La preparación se llevó a cabo de forma correspondiente al Ejemplo 5, ajustándose la velocidad de dosificación en 10,1 g/min. La ganancia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ascendió a 5,0 g/g de catalizador. Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno preparados de este modo tenían un contenido de nitrógeno del 3,5 % en peso y una proporción de nitrógeno piridínico a cuaternario de 1,52 mol/mol.

Tabla 1: composición y propiedades de los catalizadores de acuerdo con los Ejemplos 1-6

Ej. [-]	Contenido de nitrógeno [% en peso]	Pir./Cuat. [mol/mol]
1	5,0 %	0,81
2	4,1 %	1,31
3	4,4 %	1,15
4	7,7 %	0,59
5	3,1 %	1,39
6	3,5 %	1,52

Ejemplos 7-13: hidrogenación de nitrobenzeno

5 En un reactor a presión agitado se dispusieron 5 g de una mezcla de reacción de una solución al 30 % de nitrobenzeno en isopropanol. A esto se añadieron respectivamente tantos nanotubos de carbono dopados con nitrógeno de los Ejemplos 1-6 o nanotubos de carbono no dopados (Baytubes®, empresa Bayer MaterialScience AG), que los mismos ascendían al 3 % en peso de la suspensión.

La hidrogenación se llevó a cabo siempre a 150 °C, 40 bar (4 MPa) y una velocidad de giro del agitador de 1000 rpm en el reactor a presión indicado anteriormente.

10 Después de 120 min se interrumpió la reacción mediante refrigeración del reactor a presión a temperatura ambiente (23 °C) y la mezcla de reacción después de la separación de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se sometió a un análisis mediante cromatografía de gases (aparato: Hewlett Packard HP6890, columna DB-5, 30 m; según las indicaciones del fabricante). Las partes de anilina en las mezclas de reacción respectivamente analizadas están resumidas en la Tabla 2 para los distintos catalizadores de acuerdo con los Ejemplos 1-6 así como para los
15 nanotubos de carbono no dopados.

Tabla 2: composición de las mezclas de reacción y catalizadores de acuerdo con los Ejemplos 7-13

Ej. [-]	Catalizador	Anilina [% de área]
7	de acuerdo con Ej. 1	31
8	de acuerdo con Ej. 2	79
9	de acuerdo con Ej. 3	65
10	de acuerdo con Ej. 4	19
11	de acuerdo con Ej. 5	98
12	de acuerdo con Ej. 6	100
-	Baytubes®	0,4

20 Se mostró que en particular los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, que presentaban una proporción de nitrógeno piridinico a cuaternario mayor de 1, presentaban una actividad catalítica particularmente alta y, por consiguiente, presentaban una parte particularmente elevada de anilina en el producto de reacción después de la reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, sorprendentemente resultó una correlación prácticamente lineal entre la proporción de nitrógeno piridinico a cuaternario y la conversión a anilina que podía obtenerse.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos con hidrógeno, **caracterizado por que** la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que, como componente catalíticamente activo, comprende nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, cuya parte de nitrógeno en las capas gráficas asciende a entre el 0,05 y el 20 % en peso y cuyo nitrógeno está presente al menos parcialmente en disposición piridínica.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto orgánico está presente en una fase líquida y el hidrógeno está presente en forma de gas.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el compuesto orgánico está presente en un disolvente líquido.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el disolvente es un disolvente orgánico que no comprende ningún grupo funcional con actividad de hidrogenación o una mezcla de tales disolventes orgánicos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado por que** se lleva a cabo a temperaturas entre 20 °C y 350 °C, preferentemente de 40 °C a 300 °C.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto orgánico y el hidrógeno están presentes en forma de gas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se realiza a temperaturas de 120 a 750 °C, preferentemente de 140 a 650 °C, de forma particularmente preferente de 200 a 600 °C.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se realiza en varios pasos, preferentemente en 2 a 10, de forma particularmente preferente en 2 a 6, de forma muy particularmente preferente de 2 a 5, de forma especialmente preferente 2 a 3 zonas de reacción conectadas en serie.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el catalizador contiene al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, de forma particularmente preferente al menos el 95 % en peso de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el catalizador está presente como lecho fijo.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el lecho fijo está presente en forma de una carga estructurada en la que la actividad del catalizador asciende en dirección de la dirección de flujo principal en la zona de reacción.